



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
09/446,623	03/21/2000	KLAUS-LEO WILBUER	SWR-0004	2649
23413	7590	02/23/2006	EXAMINER CHAMBERS, TROY	
CANTOR COLBURN, LLP 55 GRIFFIN ROAD SOUTH BLOOMFIELD, CT 06002			ART UNIT 3641	PAPER NUMBER

DATE MAILED: 02/23/2006

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450
www.uspto.gov

MAILED

FEB 23 2006

GROUP 3600

**BEFORE THE BOARD OF PATENT APPEALS
AND INTERFERENCES**

Application Number: 09/446,623
Filing Date: March 21, 2000
Appellant(s): WILBUER ET AL.

Karen A. LeCuyer
For Appellant

EXAMINER'S ANSWER

This is in response to the appeal brief filed 18 November 2005 appealing from the Office action mailed 18 May 2004.

(2) Related Appeals and Interferences

The examiner is not aware of any related appeals, interferences, or judicial proceedings which will directly affect or be directly affected by or have a bearing on the Board's decision in the pending appeal.

(3) Status of Claims

The statement of the status of claims contained in the brief is correct.

(4) Status of Amendments After Final

The appellant's statement of the status of amendments after final rejection contained in the brief is correct.

(5) Summary of Claimed Subject Matter

The summary of claimed subject matter contained in the brief is correct.

(6) Grounds of Rejection to be Reviewed on Appeal

WITHDRAWN REJECTIONS

The following grounds of rejection are not presented for review on appeal because the examiner has withdrawn them.

- The rejection of claims 1-10, 12 and 13 under 35 USC 112, first paragraph, as lacking enablement for use of the phrase "dispersion bath" is hereby withdrawn.
- The rejection of claims 1-10, 12 and 13 under 35 USC 112, first paragraph, as failing to comply with the written description and enablement requirements in regards to the use of the limitations "at least intermittently" is hereby withdrawn.

- The rejection of claim 1 under 35 USC 112, second paragraph, as being indefinite for the use of the phrase “contacting process”.

The remaining grounds of rejection will be maintained.

(7) Claims Appendix

The copy of the appealed claims contained in the Appendix to the brief is correct.

(8) Evidence Relied Upon

No evidence is relied upon by the examiner in the rejection of the claims under appeal.

(9) Grounds of Rejection

The following ground(s) of rejection are applicable to the appealed claims:

Claim Rejections - 35 USC § 102

1. The following is a quotation of the appropriate paragraphs of 35 U.S.C. 102 that form the basis for the rejections under this section made in this Office action:

A person shall be entitled to a patent unless –

(b) the invention was patented or described in a printed publication in this or a foreign country or in public use or on sale in this country, more than one year prior to the date of application for patent in the United States.

2. Claim 13 is rejected under 35 U.S.C. 102(b) as being clearly anticipated by Baburek. Baburek discloses a shielding element having a boron carbide content of 50 wt. % in the nickel matrix (pg. 9, ll. 1-5). If the product in the product-by-process claim is the same as or obvious from a product of the prior art, the claim is unpatentable even though the prior product was made by a different process.” In re Thorpe, 777 F.2d 695, 698, 227 USPQ 964, 966 (Fed. Cir. 1985). In Example 1, Baburek discloses a process

Art Unit: 3641

in which nickel coated boron carbide is deposited onto a stainless steel tubular. The coating is described as being homogeneous (pg. 11, lines 1-4).

Claim Rejections - 35 USC § 103

3. The following is a quotation of 35 U.S.C. 103(a) which forms the basis for all obviousness rejections set forth in this Office action:

(a) A patent may not be obtained though the invention is not identically disclosed or described as set forth in section 102 of this title, if the differences between the subject matter sought to be patented and the prior art are such that the subject matter as a whole would have been obvious at the time the invention was made to a person having ordinary skill in the art to which said subject matter pertains. Patentability shall not be negated by the manner in which the invention was made.

Claims 1-10 and 13 are rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over EPO Publication EP 55679 issued to Baburek in view of U.S. Patent No. 4238299 issued to Wang. Baburek discloses a boron-nickel shielding element. However, Baburek does not disclose a dispersion bath and a relative movement between the bath and a surface to be coated as claimed by the applicant. Wang discloses a dispersion bath manufacturing process for nuclear radiation shields including a relative movement provided at least intermittently between the bath and surface to be coated (col. 4, ll. 12-68 and col. 5, ll. 4-32). It would have been obvious to one having ordinary skill in the art to manufacture the boron-nickel shielding element of Baburek using the process disclosed by Wang. The suggestion/motivation for doing so would have been to achieve an even distribution of boron particles.

4. With respect to claim 1, Baburek discloses a shielding element as described above. Wang discloses a process comprising: providing a basic material forming a shielding element (col. 3, ll. 11-12); providing a dispersion bath whereby a dispersion of the dispersion bath comprises nickel and boron and/or compounds of boron (col. 3, ll.

15-22); contacting the shielding element at least partly with the dispersion in the dispersion bath thereby providing a coating wherein boron and/or compounds of boron are embedded in a nickel matrix on the contacted surface of the shielding element (col. 3, ll. 19-22); and, providing at least intermittently a relative movement between the surface to be coated and the dispersion bath during the contacting process (see col. 3, ll. 42-50 in which Wang clearly discloses: "A preferred technique is to *add a little boron carbide at a time*, for example, by adding 10% of the total weight of boron carbide *stirring slowly for one minute* and then stopping stirring to allow the particles to settle for just over an hour, (e.g. 80 minutes) *between carbide additions*. The plating current may *remain on or off* for the brief interval coinciding with each subsequent addition of boron carbide particles and agitation of the electrolyte." Because the plating currents remain on during introduction of the boron particles, there will necessarily be a settling of some of the particles during the stirring process.

5. With respect to claim 2, see Wang, col. 4, ll. 48-59.
6. With respect to claim 3, see Wang, col. 4, ll. 12-17 and Figs. 1, 6 and 7.
7. With respect to claim 4, see Wang, col. 3, ll. 19-22 and col. 4, ll. 45-46.
8. With respect to claim 5, one having ordinary skill in the art would find it obvious to remove the carbon element from the boron carbon compound. Removing the carbon element would eliminate the abrasive properties of the boron carbon compound but would physically allow more boron to be embedded in another metal as a result of the increase in molecular spacing.

Art Unit: 3641

9. With respect to claim 6, Baburek discloses a method for coating a shielding element with a boron-nickel layer using a plasma torch (Abst.).

10. With respect to claim 7, Wang discloses electrolytic boron carbide deposition (Abst.).

11. With respect to claim 8, the thickness of the coating is controlled by the quantity of coating material used and, therefore, involves only routine skill in the art. One of ordinary skill in the art using the process of Wang to manufacture the shielding of Baburek would find it obvious to provide a sufficient quantity of coating material to achieve the properties of a shielding element having the claimed thickness.

12. With respect to claims 9 and 10 Baburek discloses a boron carbide content of 50 wt. % (pg. 9, ll. 1-5).

13. Claim 12 is rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Wang and Baburek in view of Wang as applied to claims 1-10 above, and further in view of U.S. 3616279 issued to Kendall. Wang and Baburek are described above with the exception of the subject matter of claim 12, namely a process that takes place in a glass tub. Kendall discloses a titanium coating electrolytic process carried out in a glass container (col. 3, ll. 53-55). At the time of the invention, one of ordinary skill in the art would have found it obvious to provide Wang and Baburek with the glass container of Kendall. The suggestion/motivation for doing so would have been to allow an operator to observe the process.

(10) Response to Argument

14. The Examiner disagrees with the arguments set forth by the applicant regarding the rejection of claim 13 under 35 USC 102(b). Claim 13 is not patentable over Baburek. As an initial matter, the Examiner will point out that page 9 of applicant's argument appears to be missing.¹ However, based on the present appeal brief and previous submissions, the applicant suggests Baburek's coating comprises a "two-layer structure in which one layer is a layer of boron carbide particles in a nickel binder and a second layer is a nickel layer." The multiple layer configuration the Applicant is referring to is disclosed as a second example experiment, of which three were performed.

The Applicant appears to have conveniently ignored the first experiment (translation, pgs. 6-12), which appears to be on point. In the first experiment, Baburek discloses a process in which a tubular stainless steel jacket is coated with powder comprising *nickel-coated boron particles* using a plasma torch (translation, pg. 7, lines 5-7). The weight of the boron carbide in relation to the weight of the nickel is 20 to 50% (translation, pg. 8, lines 8-11). The boron grains are not heated to a temperature high enough to produce oxidation, therefore, the boron grains remain coated by the nickel and the resulting boron/nickel deposited onto the stainless steel substrate is *homogeneous* (translation, pg. 9, line 16 to pg. 10, line 2; pg. 11, lines 1-4). Hence, Baburek's homogeneous nickel/boron carbide coating anticipated the Applicant's coating made by the method as claimed in claim 13.

¹ In fact, pages 3, 7 and 9 are missing. The fax header shows the pages are numbered consecutively so the omission of the pages are due to applicant error.

15. With respect to the rejection of claims 1-10, 12 and 13 under 35 USC 103(a) as being obvious over Wang in view of Baburek, the Applicant first argues, "Because there is no dispersion of particles, there can be no movement relative to a dispersion during the contacting process." The Examiner disagrees with this conclusion.² Contrary to applicant's arguments, Figure 1 clearly shows particles 26 being dispersed by stirrers 16. Figure 2A is even clearer in that it shows a uniform suspension phase with the boron particles clearly dispersed throughout the solution. At this stage the stirrers are still turning (col. 3, lines 28-31). Even if one were to interpret applicant's claims as requiring a relative motion when the boron actually contacts the substrate, figure 2A makes it clear that boron particles at the bottom of the suspension will contact the substrate before the stirrers are turned off. Also, even if the stirrers were turned off, fluid dynamics dictate that there be continuous motion between the bath and the substrate.

Figure 7 illustrates an embodiment in which a drum is filled with a plurality of substrates to be coated by boron particles placed within a dispersion bath. The boron particles are introduced into the bath and distributed by rotating the drum. The introduction of boron particles into the bath combined with the rotational forces of the drum would necessarily create a dispersion of particles that are forced toward the outer diameter of the drum by centrifugal forces.

² As an initial matter, the Examiner points out that applicant's "contacting process" is interpreted as the entire coating process from start to finish and not necessarily defined by the actual contact of the boron with the substrate.

Art Unit: 3641

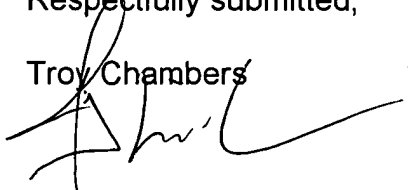
(11) Related Proceeding(s) Appendix

No decision rendered by a court or the Board is identified by the examiner in the Related Appeals and Interferences section of this examiner's answer.

For the above reasons, it is believed that the rejections should be sustained.

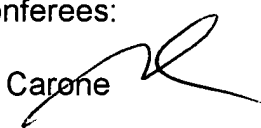
Respectfully submitted,

Troy Chambers


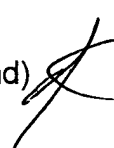


Conferees:

M. Carone



J. Keith (for H. Behrend)



Mike Carone
SP# 3641

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 81402101.0

(51) Int. Cl.³: **G 21 F 9/24**
G 21 C 19/40, C 23 C 3/00

(22) Date de dépôt: 31.12.81

(30) Priorité: 31.12.80 FR 8027860
31.12.80 FR 8027857

(43) Date de publication de la demande:
07.07.82 Bulletin 82/27

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: Framatome
Tour Fiat 1 place de la Coupole
F-92400 Courbevoie(FR)

(71) Demandeur: COMPAGNIE FRANCAISE DE
METALLISATION
rue Jean-Pierre Timbaud
F-94290 Villeneuve-le-Roi(FR)

(72) Inventeur: Baburek, François
94 Boulevard Flanchin
F-75116 Paris(FR)

(74) Mandataire: Bouget, Lucien et al,
CREUSOT-LOIRE 15 rue Pasquier
F-75383 Paris Cedex 08(FR)

(54) Boîtier pour le stockage sous eau d'assemblages combustibles irradiés et procédé de réalisation d'un tel boîtier.

(57) L'invention concerne un boîtier pour le stockage sous eau d'assemblages combustibles.

Il comporte une enveloppe métallique parallélépipédique revêtue extérieurement d'une matière absorbant les neutrons. L'épaisseur de l'enveloppe métallique est comprise entre 1,5 et 2,5 mm et l'épaisseur du revêtement est au plus égale à 2 mm. La masse de carbure de bore par cm² de surface du boîtier est supérieure à 0,146 g. Le revêtement peut être obtenu par projection au chalumeau-plasma de grains de carbure de bore entièrement enrobés dans du nickel ou par dépôt gravitaire de carbure de bore fixé sur le boîtier par dépôt électrolytique ou chimique de nickel.

L'invention s'applique au stockage d'assemblages combustibles en piscine du combustible.

"Boîtier pour le stockage sous eau d'assemblages combustibles irradiés et procédé de réalisation d'un tel boîtier"

L'invention concerne un boîtier pour le stockage sous eau d'assemblages combustibles irradiés et un procédé de réalisation d'un tel boîtier.

Dans le domaine de l'exploitation des réacteurs nucléaires, en particulier les réacteurs nucléaires à eau, il est nécessaire de stocker ou
5 de transporter des matériaux radio-actifs, tels que des assemblages combustibles irradiés sortant du coeur du réacteur et pour améliorer les conditions de stockage ou de transport de ces matériaux, il est nécessaire de disposer de boîtiers dont les parois absorbent les neutrons émis par ces matières.

10 En particulier il est souhaitable de disposer de boîtiers de stockage des assemblages combustibles irradiés dans la piscine du combustible, comportant des parois en un matériau ayant une bonne capacité d'absorption des neutrons, pour limiter la radio-activité dans la piscine du combustible et à son voisinage.

15 Dans le cas des réacteurs nucléaires à eau, ces boîtiers sont généralement constitués par une enveloppe parallélépipédique en acier inoxydable à section carrée de dimensions suffisantes pour recevoir un assemblage combustible, ouverte à l'une de ses extrémités et revêtue extérieurement par une matière absorbant les neutrons.

20 Dans la piscine du combustible, ces boîtiers reposent par leur base inférieure sur des supports communs à un ensemble de boîtiers où ils sont disposés côte à côte de façon que les assemblages combustibles puissent être stockés sous eau, verticalement, à l'intérieur de la piscine du combustible.

25 Les assemblages combustibles à section carrée utilisés dans les réacteurs nucléaires ont une hauteur très importante par rapport à leurs dimensions transversales, si bien que les boîtiers de stockage des assemblages ont eux-mêmes une forme très allongée.

Il est nécessaire de maintenir entre les boîtiers constituant un rack ou rack de stockage, un espace suffisant pour assurer un contact thermique adéquat entre l'eau de la piscine du réacteur et le boîtier et pour
30 assurer un effet modérateur suffisant. Pour assurer qu'une lame d'eau suffisante existe entre les faces des boîtiers, il faut que ceux-ci présentent des dimensions et une géométrie parfaitement contrôlées. On prévoit donc généralement des boîtiers d'une grande rigidité permettant d'assurer une tenue
35 mécanique suffisante et un maintien des écarts entre les faces des boîtiers

à l'intérieur du rack de stockage. L'enveloppe métallique de ces boîtiers est donc d'une épaisseur relativement importante, par exemple de l'ordre de 3 à 4 mm.

5 D'autre part, les revêtements absorbant les neutrons déposés sur les faces externes des boîtiers doivent contenir une quantité de carbure de bore par unité de surface du boîtier suffisante pour assurer une absorption efficace des neutrons émis par les assemblages irradiés.

10 Pour obtenir une absorption efficace des neutrons par un revêtement déposé sur la surface externe latérale du boîtier, il est nécessaire d'avoir au moins 20 mg de bore 10 qui est l'élément absorbant contenu dans le carbure de bore, sur un cm² de surface, ce qui représente environ 0,146 g de carbure de bore pour la même surface.

15 On connaît des boîtiers de stockage d'assemblages combustibles irradiés dont le revêtement externe absorbant les neutrons est constitué par des particules de carbure de bore fixées sur la paroi à revêtir par un liant organique tel qu'une résine polymère. Pour des durées de stockage importantes en piscine du combustible, il est impossible d'utiliser des boîtiers comportant un tel revêtement sur leur surface externe car les résines polymères risquent d'être détruites lors d'un séjour prolongé dans 20 l'eau de la piscine du combustible. D'autre part, de telles résines polymères enrobant le carbure de bore constituent un isolant thermique entre l'assemblage contenu à l'intérieur du boîtier et l'eau de la piscine du combustible.

25 On connaît également des boîtiers pour le stockage de combustibles irradiés constitués par une enveloppe métallique revêtue de particules de carbure de bore enrobées dans un matériau métallique tel que le nickel.

Un tel revêtement peut être obtenu par projection à haute température d'un mélange de poudre de nickel et de carbure de bore, sur la surface externe du boîtier, à l'aide d'un chalumeau à plasma.

30 Cependant, pour obtenir une densité suffisante de matériau absorbant sur la surface du boîtier, il est nécessaire de déposer des couches relativement épaisses de revêtement, par exemple d'une épaisseur de 3 à 6 mm. Il est en effet nécessaire d'utiliser une proportion de poudre de nickel dans le mélange de poudre relativement importante, pour assurer une 35 bonne adhésion du revêtement sur le substrat.

Si on utilise des épaisseurs plus faibles de revêtement, celui-ci ne possède plus de propriétés absorbantes suffisantes.

On connaît également des plaques absorbantes en acier au bore

mais l'épaisseur nécessaire pour obtenir un effet absorbant suffisant est de l'ordre de 8 à 9 mm.

Les boîtiers connus actuellement ont donc des épaisseurs de parois relativement importantes, qui augmentent sensiblement leur masse et leur encombrement dans les directions transversales.

Le but de l'invention est donc de proposer un boîtier pour le stockage sous eau d'assemblages combustibles irradiés à section carrée constitué par une enveloppe parallélépipédique métallique à section carrée de dimensions suffisantes pour recevoir un assemblage combustible, ouverte à l'une au moins de ses deux extrémités et revêtue extérieurement par une matière absorbant les neutrons constituée par des particules de carbure de bore enrobées dans un liant métallique constitué par du nickel, ce boîtier devant avoir une rigidité et une capacité d'absorption des neutrons suffisantes, tout en étant d'une masse et d'un encombrement transversal réduits.

Dans ce but, l'épaisseur de l'enveloppe métallique est comprise entre 1,5 et 2,5 mm et l'épaisseur du revêtement absorbant les neutrons est au plus égale à 2 mm; la masse de carbure de bore par cm² de surface du boîtier étant supérieure à 0,146 g sur toute la surface externe de celui-ci, à l'exception des zones voisines des arêtes.

Afin de bien faire comprendre l'invention, on va décrire à titre d'exemple non limitatif, plusieurs exemples de réalisation d'un boîtier pour le stockage d'assemblages combustibles irradiés dans la piscine du combustible d'un réacteur nucléaire à eau.

Exemple 1 : On a réalisé une enveloppe tubulaire en acier inoxydable d'une longueur un peu supérieure à 4 mètres et d'un diamètre de 28 cm, à partir d'une tôle d'épaisseur 2 mm.

On a placé le long de 4 génératrices de cette enveloppe tubulaire disposées pour deux d'entre elles dans un premier plan passant par l'axe de l'enveloppe tubulaire et pour les deux autres dans le plan perpendiculaire au premier plan passant par l'axe de l'enveloppe tubulaire, des caches permettant de masquer chacun une zone d'une largeur d'environ 20 mm sur la surface latérale de l'enveloppe tubulaire.

On effectue ensuite un dépôt de particules de carbure de bore enrobées de nickel sur cette enveloppe tubulaire munie de ses caches en utilisant un chalumeau au plasma alimenté par des poudres enrobées.

Pour la réalisation de cette couche de revêtement absorbant les neutrons, on utilise un chalumeau à plasma d'une puissance de 40 KW

assurant la projection d'une poudre formée de particules de carbure de bore revêtues de nickel.

On utilise du carbure de bore sous forme d'une poudre dont les grains ont une taille comprise entre 60 et 100 microns pour l'élaboration d'une poudre enrobée avec laquelle on alimentera la torche à plasma.

Pour la fabrication de la poudre enrobée, on procède au dépôt d'une couche d'initiation de palladium sur les grains de carbure de bore calibrés en immergeant la poudre dans une solution contenant quelques grammes de nitrite de sodium par litre, quelques ppm de palladium par litre et quelques gouttes de mouillant. Après immersion, on égoutte la poudre puis on la sèche pendant deux heures à 110°.

Les grains de carbure de bore présentent alors une très fine couche superficielle de palladium adsorbé qui est une couche pratiquement monoatomique.

On introduit alors cette poudre comportant la couche d'initiation dans des tubes d'enrobage fermés à chacune de leurs extrémités par des toiles métalliques permettant de retenir la poudre à l'intérieur du tube.

Les tubes d'enrobage sont alors déplacés de façon continue dans un bain de nickelage chimique du type Kanigen.

Pendant son agitation dans le bain de nickelage, la poudre de carbure de bore se recouvre d'une couche de nickel qui s'épaissit au cours du temps. Au cours de différents essais, on a prolongé le traitement pour obtenir des grains de carbure de bore enrobés de nickel, dans lesquels la masse du carbure de bore par rapport au poids de nickel représente de 20 à 50 %.

En fin d'opération, les tubes d'enrobage sont rincés et la poudre de carbure enrobée de nickel est récupérée et séchée à l'étuve pendant 2 heures à 120°.

La poudre est alors prête pour servir à la projection dans la torche à plasma.

On a utilisé une poudre comportant en masse, un tiers de carbure de bore et deux tiers de nickel, pour alimenter la torche à plasma qui fonctionne dans les conditions suivantes :

- courant d'alimentation : 700 ampères sous 30 volts
- débit d'argon : 30 m3 par heure
- débit de poudre : environ 2 kg par heure.

On a réalisé un revêtement d'une épaisseur de 1 mm sur la surface

latérale externe de l'enveloppe tubulaire qui, compte tenu de la concentration du carbure de bore dans la poudre, fournit la densité voulue d'éléments absorbant les neutrons par cm^2 de la surface de l'enveloppe, à l'exception des zones masquées par les caches.

5 Pendant toute l'opération de revêtement, l'enveloppe tubulaire est en rotation autour de son axe à vitesse constante et le chalumeau se déplace dans une direction parallèle à l'axe de l'enveloppe tubulaire. On peut également utiliser plusieurs chalumeaux se déplaçant chacun sur une portion de la longueur de l'enveloppe tubulaire, pour diminuer la durée
10 correspondant au revêtement.

Préalablement à l'opération de dépôt au chalumeau au plasma, l'enveloppe tubulaire peut être préchauffée à une température permettant une meilleure adhésion des particules au moment de leur projection.

Par rapport aux techniques antérieures où l'on utilisait un mélange
15 de poudre de carbure de bore et de nickel, les grains de carbure de bore entièrement revêtus de nickel ne subissent aucune oxydation à haute température à la sortie du chalumeau à plasma et le dépôt obtenu a une composition très homogène.

De cette façon, il est possible de déposer une couche homogène et
20 très adhésive d'un revêtement comportant une très forte proportion de carbure de bore. On peut donc limiter l'épaisseur du revêtement à une valeur faible, par exemple 1 mm.

Chacune des particules de carbure de bore enrobées de nickel de grande densité est projetée sur le substrat à grande vitesse avec une
25 de énergie cinétique et se soude sur celui-ci au moment du choc par élévation de température et par effet mécanique. Le ramollissement de la couche superficielle de nickel et son échauffement permettent en effet un accrochage très efficace sur le substrat ou la couche de revêtement elle-même au moment du choc.

30 On s'est rendu compte également qu'un dépôt chimique de nickel sur les particules de carbure de bore conduisait à un meilleur accrochage des particules, lors de la formation du revêtement qu'un dépôt électrolytique de nickel, du fait du point de fusion plus bas du dépôt chimique.

Un autre avantage de l'utilisation de grains de carbure de bore
35 enrobés est qu'on peut stocker et manipuler la poudre sans craindre la séparation de ses éléments constitutifs. L'épaisseur de la couche de nickel déposée sur les grains de carbure de bore a une épaisseur comprise entre 2 et 10 microns pour 80 % des particules qui ont été testées. On a pu s'assu-

rer par ces contrôles que les grains de carbure de bore sont entièrement revêtus d'une couche de nickel à l'issue du traitement qui a été décrit.

Le procédé de revêtement qui vient d'être décrit permet d'obtenir un revêtement extrêmement homogène, chacun des grains de la poudre amenés au chalumeau ayant pratiquement la composition en carbure de bore et en nickel du dépôt à réaliser sur le boîtier.

Après revêtement, l'enveloppe tubulaire est refroidie jusqu'à la température ambiante puis mise sous la forme d'un parallélépipède à section carrée de 22 cm de côté, par déformation à froid.

Le pliage de l'enveloppe tubulaire pour la réalisation des arêtes du parallélépipède se fait suivant les génératrices situées sous les caches le long desquelles on n'a pas réalisé de dépôt de revêtement. On évite ainsi l'éclatement du revêtement lors de la mise en forme mécanique finale du parallélépipède.

Les dimensions et la géométrie précise de l'enveloppe du boîtier sont obtenues après revêtement, si bien que les déformations éventuelles de l'enveloppe tubulaire au moment de son préchauffage et au moment du dépôt plasma n'ont aucune incidence sur la forme et la précision dimensionnelle finale du boîtier.

Si le dépôt avait été réalisé directement sur une enveloppe métallique de forme parallélépipédique, on n'aurait pas pu garantir l'obtention, avec une épaisseur de paroi de 2 mm, d'une géométrie et de dimensions précises du boîtier, à cause des déformations d'origine thermique.

Le procédé décrit a donc permis d'obtenir un boîtier à paroi mince comportant une couche absorbante efficace mais de faible épaisseur.

Le fait que la zone voisine des arêtes du boîtier ne soit pas recouverte de revêtement n'a pratiquement pas d'incidence sur la capacité d'absorption des neutrons de celui-ci. De toute façon, l'augmentation de l'épaisseur de la lame d'eau rendue possible grâce à la faible épaisseur du boîtier compense largement cette faible diminution de la capacité d'absorption neutronique du boîtier.

Pour améliorer la tenue à l'usure et à la corrosion des boîtiers, on peut terminer l'opération de dépôt de revêtement au chalumeau plasma, en alimentant le chalumeau par de la poudre de nickel, ou d'acier inoxydable de façon à réaliser une couche d'une épaisseur voisine de 200 microns au-dessus de la couche de revêtement comportant le carbure de bore, ce qui élimine les aspérités du revêtement dues au B₄C. La couche superficielle de nickel ou d'acier inoxydable extrêmement lisse et continue joue un rôle

protecteur pour la couche de revêtement.

Exemple 2 : On a réalisé un boîtier en acier inoxydable de forme parallélépipédique.

5 Le boîtier qui a subi un dégraissage chimique puis un dégraissage électrolytique est soumis à un traitement chimique de dépassivation en bain chlorhydrique ou fluonitrique. On place alors le boîtier dans une cuve d'électrolyse de grandes dimensions remplie d'un bain renfermant du NiCl_2 à raison de 250 g par litre et de l'acide chlorhydrique à raison de 130 g par litre. On réalise alors un traitement de dépassivation électro-
10 lytique en deux phases sur la surface externe du boîtier. Au cours de la première phase, ou phase anodique, d'une durée de 15 secondes, le boîtier constitue l'anode et la densité de courant d'électrolyse est de 1 à 2 ampères par dm^2 .

15 Au cours de la seconde phase ou phase cathodique, d'une durée de 2 mn, le boîtier constitue la cathode et le courant de l'électrolyse est de 3 ampères par dm^2 .

On réalise alors un pré-nickelage des quatre faces du boîtier, à l'intérieur de la cuve d'électrolyse contenant un bain de travail comportant du NiSO_4 à raison de 280 g par litre du NiCl_2 à raison de 45 g par
20 litre, du H_3BO_3 à raison de 45 g par litre, ainsi que quelques millilitres d'un mouillant. La durée de ce traitement est d'une demi-heure et la densité de courant est de 4 ampères par dm^2 . On effectue ensuite, successivement sur chacune des faces externes du boîtier placée en position horizontale dans la cuve d'électrolyse, un ensemble d'opérations visant à l'obtention d'un revêtement absorbant, en faisant tourner le boîtier d'un quart
25 de tour entre chaque dépôt de poudre de carbure de bore, après fixation de la dernière couche déposée.

Ces opérations comportent successivement la constitution d'une couche régulière de particules de carbure de bore B_4C sur une face du boîtier, le dépôt électrolytique de nickel à travers la couche de poudre de
30 B_4C jusqu'au moment où les particules sont parfaitement accrochées au substrat et solidarisées entre elles, puis le dépôt d'une nouvelle couche de particules de B_4C suivie par le dépôt de nickel électrolytique pour l'accrochage de ces particules, le nombre de couches successives nécessaires
35 étant déterminé par la quantité de carbure de bore à déposer par unité de surface du boîtier.

La totalité du boîtier est placée dans la cuve d'électrolyse si bien que les couches de nickel croissent en même temps sur les quatre faces

faces du boîtier.

On a utilisé une poudre constituée par des particules de B₄C d'une dimension maximum de 200 microns et chacune des couches de carbure de bore déposée par gravité sur les faces du boîtier avait une épaisseur identique à la dimension maximum des particules, c'est à dire 200 microns. De cette façon, on évite des chevauchements indésirables des particules et l'on améliore la régularité d'épaisseur^{et}/d'efficacité neutronique du revêtement. Le revêtement est donc constitué par une superposition de monocouches, c'est à dire de couches de poudre constituées par des grains disposés côte à côte avec un minimum de superposition de plusieurs grains, ces monocouches étant

liées entre elles par le dépôt de nickel.

On détermine facilement la quantité de poudre nécessaire pour la réalisation d'une monocouche sur une surface déterminée et correspondant à l'aire de chacune des faces du boîtier.

Les dépôts de nickel entre les particules de carbure de bore sont obtenus en utilisant un bain d'électrolyse identique à celui utilisé pour le prénickelage et une densité de courant de 2 ampères par dm². Chacune des opérations d'électrolyse successives est poursuivie pendant une demi-heure.

Lorsque la densité de carbure de bore déposé par cm² de face du boîtier est supérieure à 0,146 g, on termine l'opération de revêtement par une électrolyse de 2 heures avec une densité de courant de 2 ampères par dm² afin de fixer définitivement les particules de revêtement et de réaliser une couche continue de nickel au-dessus des couches de particules de carbure de bore enrobées par le nickel.

Le boîtier est alors sorti du bac d'électrolyse rincé puis séché.

Dans tous les cas, on a pu obtenir une densité de carbure de bore, c'est à dire une efficacité du boîtier en ce qui concerne l'absorption des neutrons, suffisante, avec un dépôt d'une épaisseur totale inférieure à 2 mm.

Les différentes couches de particules de B₄C emprisonnées dans la matrice de nickel déposées les unes au-dessus des autres sont pratiquement continues dans la mesure où l'on effectue une répartition régulière de ces particules pour constituer les couches successives. Cependant, il est possible d'utiliser des particules d'une taille inférieure, par exemple 60 microns en mélange avec les particules de 200 microns. Les particules de taille plus faible viennent s'insérer entre les particules de 200 microns pour réaliser une couche continue de carbure de bore.

La superposition de plusieurs monocouches permet d'éviter la présence de zones de revêtement renfermant une très faible quantité de B₄C. La répar-

tition des particules est donc extrêmement homogène et d'autre part la proportion de particules de B₄C par rapport à la matrice de nickel est importante, si on la compare à ce qui était obtenu par les procédés connus antérieurement. Cette proportion est par exemple, dans le cas qui vient
5 d'être décrit de 50 % en masse. On obtient donc facilement par le procédé suivant l'invention un revêtement comportant la quantité voulue de carbure de bore et donc de bore 10 par cm² de substrat, tout en ayant une couche de revêtement d'une épaisseur totale inférieure à 2 mm.

Exemple 3 : On réalise des opérations semblables à celles qui ont été
10 décrites à propos de l'exemple 2, sur une enveloppe en acier inoxydable de forme parallélépipédique et en utilisant un bain chimique au lieu d'un bain électrolytique. Les opérations réalisées sont identiques, à savoir un prénickelage du substrat, puis un dépôt gravitaire d'une première couche de particules de carbure de bore, puis un nickelage chimique permet-
15 tant la liaison des particules, suivi d'un nouveau dépôt d'une monocouche de particules de carbure de bore qui sont ensuite liées entre elles par dépôt chimique d'une couche de nickel, ces opérations successives se poursuivant jusqu'au moment où le revêtement comporte une quantité suffisante de carbure de bore par cm².

20 L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation qui viennent d'être décrits, elle en comporte au contraire toutes les variantes.

C'est ainsi qu'on peut réaliser le revêtement absorbant les neutrons sur le boîtier par une méthode différente de celles qui ont été décrites ci-dessus, qu'on peut réaliser ce dépôt aussi bien sur le boîtier ayant sa
25 forme définitive que sur une ébauche qui est ensuite mise en forme et que l'enveloppe métallique peut être constituée par un autre matériau métallique que l'acier inoxydable, par exemple de l'aluminium.

L'épaisseur de l'enveloppe métallique peut être différente de 2 mm, mais cependant dans le cas des boîtiers pour le stockage des assemblages com-
30 bustibles sous eau, il est nécessaire que cette épaisseur soit comprise entre 1,5 et 2,5 mm, pour concilier à la fois les impératifs concernant la tenue mécanique du boîtier et les échanges thermiques entre l'assemblage combustible contenu dans le boîtier et l'eau de la piscine.

L'invention s'applique non seulement au stockage des assemblages combustibles pour réacteur nucléaire à eau mais elle s'applique également au
35 transport de matériaux irradiés en utilisant des boîtiers suivant l'invention comme conteneurs de transport.

REVENDEICATIONS

1.- Boitier pour le stockage sous eau d'assemblages combustibles irradiés à section carrée constitué par une enveloppe parallélépipédique métallique à section carrée de dimensions suffisantes pour recevoir un assemblage combustible, ouverte à l'une au moins de ses deux extrémités et revêtue extérieurement par une matière absorbant les neutrons constituée par des particules de carbure de bore enrobées dans un liant métallique constitué par du nickel, caractérisé par le fait que l'épaisseur de l'enveloppe métallique est comprise entre 1,5 et 2,5 mm et que l'épaisseur du revêtement absorbant les neutrons est au plus égale à 2 mm, la masse de carbure de bore par cm² de surface du boitier étant supérieure à 0,146 g sur toute la surface externe de celui-ci, à l'exception des zones voisines des arêtes.

2.- Boitier suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'une couche continue de nickel, recouvre le revêtement absorbant.

3.- Boitier suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'épaisseur du revêtement absorbant les neutrons est voisine de 1 mm.

4.- Procédé de réalisation d'un boitier suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 et 3, caractérisé par le fait qu'on réalise une enveloppe tubulaire d'une épaisseur comprise entre 1,5 et 2,5 mm, qu'on dispose le long de quatre génératrices disposées dans deux plans axiaux perpendiculaires, des caches sur toute la longueur de l'enveloppe tubulaire,

qu'on réalise un revêtement constitué par du carbure de bore enrobé par du nickel sur la surface externe de l'enveloppe tubulaire, les caches empêchant le dépôt de revêtement dans la zone voisine des génératrices le long desquelles elles sont disposées, par projection à haute température d'une poudre constituée par des grains de carbure de bore B₄C dont la surface externe est entièrement revêtue d'une couche de nickel

qu'on déforme à froid l'enveloppe tubulaire, après revêtement, de façon à lui donner la forme d'un boitier parallélépipédique dont les arêtes correspondent aux génératrices le long desquelles les caches évitant le dépôt de revêtement ont été disposés.

5.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que la poudre est projetée sur la surface métallique en utilisant une torche à plasma.

6.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que

les grains de carbure de bore comportent une couche d'initiation en palladium de très faible épaisseur qui est elle-même recouverte par la couche de nickel.

5 7.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que la couche de nickel sur les grains de carbure de bore a une épaisseur comprise entre 2 et 10 microns.

8.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que le carbure de bore représente une proportion de 20 à 50 % en masse par rapport au nickel.

10 9.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que la couche de nickel sur les grains de carbure de bore est obtenue par voie chimique.

15 10.- Procédé de réalisation d'un boîtier suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 et 3, caractérisé par le fait qu'on réalise une enveloppe métallique parallélépipédique à partir d'une tôle, qu'on réalise sur la surface latérale externe de ce boîtier, un dépôt préalable de nickel, puis un dépôt par gravité sur cette première couche de nickel, la surface à revêtir étant sensiblement horizontale, de particules d'une certaine granulométrie en carbure de bore, de façon à constituer une
20 couche dont l'épaisseur correspond sensiblement à la taille des particules, puis un dépôt de nickel assurant la liaison des particules avec la première couche de nickel et la liaison des particules entre elles, un dépôt d'une nouvelle couche de particules puis un dépôt de nickel à travers cette nouvelle couche de particules, si la quantité de carbure de bore n'est pas suffisante pour obtenir l'efficacité voulue du revêtement absorbant les neutrons,
25 puis éventuellement un nouveau dépôt de particules de carbure de bore et un nouveau dépôt de nickel, ces opérations étant renouvelées un nombre de fois suffisant pour obtenir une quantité de carbure de bore supérieure à 0,146g par cm² de la surface latérale du boîtier en faisant tourner l'enveloppe
30 métallique d'un quart de tour après chaque opération de dépôt du carbure de bore suivie de la fixation de ces particules par le nickel.

11.- Procédé suivant la revendication 10, caractérisé par le fait que les revêtements de nickel sont obtenus par voie électrolytique.

35 12.- Procédé suivant la revendication 10, caractérisé par le fait que les revêtements de nickel sont obtenus par voie chimique.

CASE FOR UNDERWATER STORAGE OF IRRADIATED COMBUSTIBLE ASSEMBLIES
AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

[Boîtier pour le stockage sous eau d'assemblages combustibles
irradiés et procédé de réalisation d'un tel boîtier]

François Baburek

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

May 2004

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

<u>Country</u>	:	Europe
<u>Document No.</u>	:	0,055,679
<u>Document Type</u>	:	Patent
<u>Language</u>	:	French
<u>Inventor</u>	:	François Baburek
<u>Applicant</u>	:	Framatome
<u>IPC</u>	:	G 21 F 9/24, G 21 C 19/40, C 23 C 3/00
<u>Application Date</u>	:	December 31 st , 1981
<u>Publication Date</u>	:	July 7 th , 1982
<u>Foreign Lanugage Title</u>	:	Boîtier pour le stockage sous eau d'assemblages combustibles irradiés et procédé de réalisation d'un tel boîtier
<u>English Title</u>	:	CASE FOR UNDERWATER STORAGE OF IRRADIATED COMBUSTIBLE ASSEMBLIES AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

The invention relates to a case for underwater storage of irradiated combustible assemblies and a method for manufacturing this type of case.

In the field of nuclear reactor operation, specifically water nuclear reactors, it is necessary to store or transport radioactive materials, such as irradiated combustible assemblies coming from the core of the reactor, and in order to improve the conditions for storing or transporting these materials, it is necessary to have cases whose walls absorb the neutrons emitted by these materials.

Specifically, it is desirable to have cases for storing combustible assemblies irradiated in the fuel storage bay, including walls made of a material that is able to absorb neutrons, in order to limit the radioactivity in the fuel storage bay and in nearby areas.

In the case of water nuclear reactors, these casings are generally made up of a stainless-steel parallelepipedic jacket with a square cross section whose dimensions are large enough to accommodate a combustible assembly, and that is opened at one of

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

its ends and coated on its exterior with a neutron-absorbent material.

In the fuel storage bay, these cases rest on their lower bases on supports shared by a set of cases, where they are arranged side by side such that the combustible assemblies may be stored underwater, vertically, inside the fuel storage bay.

The square-cross-section combustible assemblies used in nuclear reactors are very tall in comparison to their transversal dimensions, with the result being that the cases for storing the assemblies are themselves very elongated.

It is necessary to keep sufficient space between the cases making up a rack or storage rack in order to ensure adequate thermal contact between the water of the reactor's fuel storage bay and the case, and in order to ensure a sufficient moderating effect. To make sure that a sufficient water gap exists between the faces of the cases, the cases must have perfectly-controlled dimensions and geometry. Therefore, very rigid cases are envisioned that are able to ensure sufficient mechanical /2 resistance and to ensure that the gaps between the faces of the cases are maintained inside the storage rack. The metal jacket of these cases is therefore relatively thick, on the order of 3 to 4 mm, for example.

Furthermore, the neutron-absorbent coatings on the outer faces of the cases must contain a quantity of boron carbide per case surface unit that is sufficient to ensure effective absorption of the neutrons emitted by the irradiated assemblies.

In order to obtain effective absorption of neutrons by a coating placed on the lateral outer surface of the case, it is necessary to have at least 20 mg of boron 10, which is the absorbent element contained in the boron carbide, per cm² of surface area, which represents roughly 0.146 g of boron carbide for the same surface area.

Cases for storing irradiated combustible assemblies whose outer neutron-absorbent coating is composed of boron carbide particles attached to the wall to be coated by an organic binder, such as a polymer resin, are known. For long-term storage in the fuel storage bay, it is impossible to use cases including this type of coating on their outer surface because the polymer resins may be destroyed during an extended stay in the water of the fuel storage bay. Moreover, such polymer resins coating the boron carbide constitute a thermal insulator between the assembly contained inside the case and the water in the fuel storage bay.

Also known are cases for storing irradiated combustibles that are composed of a metal jacket coated with boron carbide

particles that are coated with a metallic material such as nickel.

This type of coating may be obtained by high-temperature projection of a nickel/boron carbide mixture onto the outer surface of the case using a plasma torch.

However, in order to obtain a sufficient density of absorbent material on the surface of the case, it is necessary to put down relatively thick layers of coating, e.g., a thickness of 3 to 6 mm. In fact, it is necessary to use a fairly high proportion of nickel powder in the powder mixture in order to ensure proper adhesion of the coating to the substrate.

If thinner coating thicknesses are used, the coating no longer has adequate absorbent properties. /3

Also known are absorbent boron steel plates, but the thickness needed to obtain an adequate absorbent effect is on the order of 8 to 9 mm.

Therefore, known cases have relatively thick walls, which considerably increase their weight and the space they occupy in transversal directions.

For this reason, the goal of the invention is to propose a square cross-section case for underwater storage of irradiated combustible assemblies composed of a metal parallelepipedic jacket with a square cross section whose dimensions are

sufficient to accommodate a combustible assembly, and that is open at at least one of its two ends and whose exterior is coated with a neutron-absorbent material composed of boron carbide particles coated with a metal binder made up of nickel; this case must have adequate rigidity and neutron-absorption ability while having reduced weight and transversal occupied space.

To achieve this goal, the thickness of the metal jacket ranges from 1.5 to 2.5 mm, and the thickness of the neutron-absorbent coating is at most equal to 2 mm; the weight of boron carbide per cm² of surface area of the case is higher than 0.146 g over the entire outer surface of the latter, except for the neighboring edge zones.

So that the invention may be more fully understood, we will now describe, by way of non-limiting example, several embodiments of a case for storing irradiated combustible assemblies in the fuel storage bay of a water nuclear reactor.

Example 1: we made a tubular jacket made of stainless steel, slightly more than 4 meters long, and 28 cm in diameter, out of a 2 mm-thick piece of sheet metal.

Along 4 surface lines on this tubular jacket, two of which were situated in a first plane passing through the axis of the tubular jacket and the other two of which were situated in the

plane perpendicular to the first plane passing through the axis of the tubular jacket, we placed maskings that made it possible to conceal, for each masking, a zone roughly 20 mm wide over the lateral surface of the tubular jacket.

Next, we deposited nickel-coated boron carbide particles onto this tubular jacket along with its maskings, using a plasma torch supplied with coated powders.

In order to make this layer of neutron-absorbent coating, we used a 40-KW plasma torch that projected a powder formed of nickel-coated boron carbide particles. /4

We used boron carbide in powder form whose grain size ranged from 60 to 100 microns in order to develop a coated powder to be used with the plasma torch.

In order to manufacture the coated powder, we deposited an initial layer of palladium onto the calibrated boron carbide grains by submerging the powder in a solution containing several grams of sodium nitrite per liter, several ppm of palladium per liter, and a few drops of wetting agent. After this immersion, the powder is drained and dried for two hours at 110°.

The boron carbide grains then have a very fine surface layer of adsorbed palladium that is a practically monoatomic layer.

We then placed this powder, including the initial layer, into coating tubes closed at both ends by metal mesh, keeping the powder inside the tube.

The coating tubes were then continuously displaced in a Kanigen-type chemical nickeling bath.

While it is being stirred in the nickeling bath, the boron carbide powder is covered by a layer of nickel that becomes thicker over time. During various trials, we extended the processing in order to obtain nickel-coated boron carbide grains wherein the weight of boron carbide in relation to the weight of nickel represented 20 to 50%.

At the end of the operation, the coating tubes were rinsed and the nickel-coated carbide powder was recovered and dried in the oven for 2 hours at 120°.

The powder was then ready to be projected in the plasma torch.

We used a powder that included by weight one-third boron carbide and two-thirds nickel in order to supply to plasma torch, which operates under the following conditions:

- power supply current: 700 amperes under 30 volts
- argon flow rate: 30 m³ per hour
- powder flow rate: roughly 2 kg per hour.

We made a 1-mm-thick coating on the outer lateral surface of the tubular jacket that, given the concentration of boron carbide /5 in the powder, provided the desired density of neutron-absorbent elements per cm² of jacket surface area, except for the masked zones.

Throughout the coating operation, the tubular jacket is rotating around its axis at a constant speed and the torch moves in a direction parallel to the axis of the tubular jacket. One may also use several torches, each of which moves over a portion of the length of the tubular jacket, in order to decrease the length of time needed for coating.

Prior to the depositing operation using the plasma torch, the tubular jacket may be preheated to a temperature that enables improves adhesion of the particles when they are projected.

In comparison to techniques of the prior art, which used a mixture of boron carbide and nickel powder, the grains of boron carbide, fully coated with nickel, do not undergo any high-temperature oxidation upon exiting the plasma torch and the obtained deposit has a very homogeneous composition.

In this way, it is possible to deposit a homogeneous, highly-adhesive layer of a coating that includes a very high

proportion of boron carbide. Therefore, the thickness of the coating can be limited to a very low value; 1 mm, for example.

Each of the boron carbide particles coated with high-density nickel is projected onto the substrate at high speed with great kinetic energy and is soldered onto it upon impact by temperature elevation and by mechanical effect. The softening of the surface layer of nickel and its heating enable very effective adhesion onto the substrate or the coating layer itself upon impact.

We also noted that a chemical deposit of nickel onto the boron carbide particles led to adhesion of the particles during formation of the coating that was better than electrolytic deposit of nickel, due to the lower melting point of the chemical deposit.

Another advantage of using coated boron carbide grains is that the powder can be stored and handled without any chance of its constitutive elements separating. The thickness of the nickel layer deposited onto the grains of boron carbide ranges from 2 to 10 microns for 80% of the particles tested. Through these tests, we were able to make sure that the grains of boron carbide were fully coated by a layer of nickel following /6 the processing described.

The coating method just described produces an extremely homogeneous coating, with each of the powder grains brought through the torch having practically the composition of boron carbide and nickel of the deposit to be applied to the case.

After coating, the tubular jacket is cooled to ambient temperature, then put into square cross-section parallelepipedic shape, 22 cm per side, by cold deformation.

Bending the tubular jacket in order to make the edges of the parallelepiped is performed along the surface lines located under the maskings, which have not been coated. This prevents the coating from breaking when the parallelepiped is brought into its final shape.

The dimensions and specific geometry of the case's jacket are obtained after coating, such that any possible deformations of the tubular jacket during preheating and during plasma deposit have no effect on the shape and final dimensional precision of the case.

If the deposit had been made directly onto a parallelepipedic metal jacket, we could not have guaranteed the production, for a 2-mm wall thickness, of precise geometry and dimensions for the case, due to heat-related deformations.

Therefore, the described method yields a thin-walled case including an absorbent layer that is effective yet of low thickness.

The fact that the area near the case's edges is not coated has almost no effect on the latter's neutron-absorbent capacity. In any case, the increased thickness of the water gap, made possible by the case's low thickness, more than makes up for this small decrease in the case's neutron-absorbent capacity.

In order to improve the cases' wear and corrosion resistance, the plasma torch coating deposit operation may be terminated by supplying the torch with nickel or stainless steel powder in order to make a layer roughly 200 microns thick on top of the boron carbide-containing coating layer, which eliminates the coating asperities caused by the B₄C. The very smooth and continuous nickel or stainless steel surface layer plays a protective role for the coating layer. /7

Example 2: We made a parallelepiped-shaped case out of stainless steel.

The case, which underwent chemical scouring followed by electrolytic scouring, underwent chemical depassivation processing in a hydrochloric or fluonitric bath. The case was then placed inside a large electrolysis oven filled with a bath including NiCl₁₂ in the amount of 250 g per liter and

hydrochloric acid in the amount of 130 g per liter. A two-phase electrolytic depassivation treatment was performed on the outer surface of the case. During the first phase, or anodic phase, lasting 15 seconds, the case acts as the anode and the density of electrolysis current is 1 to 2 amperes per cm².

During the second phase, or cathodic phase, lasting 2 min., the case acts as the cathode and the electrolysis current is 3 amperes per cm².

We then performed prenickeling on the four faces of the case, inside the electrolysis oven containing a work bath including NiSO₄ in the amount of 280 g per liter, NiCl₂ in the amount of 45 g per liter, H₃BO₃ in the amount of 45 g per liter, and several milliliters of a wetting agent. The duration of this treatment is one-half hour and the current density is 4 amperes per cm². We then performed, in succession on each of the outer faces of the case, placed in a horizontal position in the electrolysis bath, a set of operations for producing an absorbent coating, by turning the case a quarter-turn between each boron carbide powder deposit after the last deposited layer is affixed.

These operations include successively the constitution of a consistent layer of B₄C boron carbide particles on one face of the case, the electrolytic deposit of nickel through the B₄C

powder layer until the particles are perfectly attached to the substrate and integrated, then the depositing of a new layer of B4C particles followed by the electrolytic depositing of nickel in order to set these particles. The number of successive layers needed was determined by the quantity of boron carbide to be deposited per surface unit of the case.

The entire case is placed inside the electrolysis oven, such that the nickel layers increase in size at the same time on the four faces of the case. /8

We used a powder made up of B4C particles with a maximum size of 200 microns and each of the boron carbide layers deposited by gravity onto the faces of the case had a thickness identical to the maximum size of the particles, that is, 200 microns. In this way, undesirable overlapping of the particles is prevented and the coating's consistency of thickness and neutron-absorbing effectiveness are improved. Therefore, the coating is composed of a superimposition of monolayers; that is, layers of powder composed of grains arranged side by side with minimal superimposition of several grains. These monolayers are connected to each other by the nickel deposit.

We easily determined the quantity of powder needed to make a monolayer on a given surface and corresponding to the area of each of the case faces.

The deposits of nickel between the boron carbide particles are obtained by using an electrolysis bath identical to the one used for prenickeling and a current density of 2 amperes per cm². Each of the successive electrolysis operations lasts for one-half hour.

When the density of boron carbide deposited per cm² of case face is higher than 0.146 g, the coating operation is terminated by a 2-hour electrolysis with a current density of 2 amperes per cm² in order to permanently affix the coating particles and to create a consistent layer of nickel on top of the nickel-coated boron carbide particle layers.

The case is then removed from the electrolysis tank, rinsed, and dried.

In all cases, we were able to obtain a boron carbide density - that is, sufficient effectiveness of the case in absorbing neutrons - with a deposit whose total thickness was less than 2 mm.

The various layers of B₄C particles trapped inside the nickel matrix, deposited one atop the other, are practically continuous to the extent that these particles are regularly distributed in order to constitute the successive layers. However, it is possible to use particles of a smaller size, for example 60 microns, mixed with 200-micron particles. The

smaller-size particles come to rest between the 200-micron particles, making a continuous boron carbide layer.

The superimposition of several monolayers prevents the presence of coating zones with a very low quantity of B₄C. The distribution of the particles is therefore extremely homogeneous and the proportion of B₄C particles in relation to the nickel⁹ matrix is high if one compares it to what was obtained in methods of the prior art. This proportion is, for example, in the case just described, 50% by weight. So we easily obtain, using the method according to the invention, a coating that contains the desired quantity of boron carbide and therefore of boron 10 per cm² of substrate, while having a coating layer whose total thickness is less than 2 mm.

Example 3: we performed operations analogous to those described under Example 2 on a parallelepiped-shaped stainless steel jacket and using a chemical bath instead of an electrolytic bath. The operations performed were identical, namely prenickeling of the substrate, then gravity depositing of an initial layer of boron carbide particles, then chemical nickeling enabling binding of the particles, followed by another depositing of a monolayer boron carbide particles that are then bound together by chemical depositing of a nickel layer. These

successive operations continue until the coating has a sufficient quantity of boron carbide per cm².

The invention is not limited to the embodiments just described; rather, it includes all variations thereof.

In this way, one may manufacture the neutron-absorbent coating on the case using a method that is different from those described above; one may perform this depositing both on a case in its final shape and on a blank, which is then shaped; and the metal jacket may be made up of a metal material other than stainless steel, such as aluminum.

The thickness of the metal jacket may be different from 2 mm; however, in the situation of cases for underwater storage of combustible assemblies, this thickness must range from 1.5 to 2.5 mm, in order to meet the needs relating to the case's mechanical resistance and the heat exchanges between the combustible assembly contained inside the case and the storage bay water.

The invention applies not only to the storage of combustible assemblies for water nuclear reactors, but also to the transport of irradiated materials using the cases according to the invention as transport containers. /10

CLAIMS

1. - Square cross-section case for underwater storage of irradiated combustible assemblies composed of a square cross-section parallelepipedic metal jacket whose dimensions are sufficiently large to accommodate a combustible assembly, open at at least one of its two ends and coated on the outside by a neutron-absorbent material composed of coated boron carbide particles inside a metal binder made up of nickel, wherein the thickness of the metal jacket ranges from 1.5 to 2.5 mm and wherein the thickness of the neutron-absorbent coating is at most equal to 2 mm, with the weight of the boron carbide per cm² of surface of the case being higher than 0.146 g over the entire outer surface of the latter, except for the nearby edge zones.

2. - Case according to Claim 1, wherein a continuous layer of nickel covers the absorbent coating.

3. - Case according to either of claims 1 and 2, wherein the thickness of the neutron-absorbent coating is roughly 1 mm.

4. - Method for manufacturing a case according to any of claims 1, 2, and 3, wherein a tubular jacket of a thickness ranging from 1.5 to 2.5 mm is made, and that maskings are arranged along four surface lines in two perpendicular axial planes over the entire length of the tubular jacket,

wherein a coating composed of nickel-coated boron carbide is made on the outer surface of the tubular jacket, with the maskings preventing the coating from being deposited in the area near the surface lines along which they are arranged, by high-temperature projection of a powder composed of grains of B₄C boron carbide, whose outer surface is completely covered by a layer of nickel,

wherein the tubular jacket undergoes cold deformation, after being coated, in order to give it the shape of a parallelepipedic case whose edges correspond to the surface lines along which the maskings preventing the coating from being deposited are arranged.

5. - Method according to Claim 4, wherein the powder is projected onto the metal surface by using a plasma torch.

6. - Method according to Claim 4, wherein the grains of boron carbide include an initial, very thin layer of palladium, which is in turn covered by the nickel layer. /11

7. - Method according to Claim 4, wherein the nickel layer on the boron carbide grains has a thickness ranging from 2 to 10 microns.

8. - Method according to Claim 4, wherein the boron carbide represents a proportion of 20 to 50% by weight in relation to nickel.

9. - Method according to Claim 4, wherein the nickel layer on the boron carbide grains is obtained chemically.

10. - Method for manufacturing a case according to any of claims 1, 2, and 3, wherein a parallelepipedic metal jacket is made of sheet metal, wherein, on the outer lateral surface of this case, a nickel deposit is made, then a gravity deposit is made onto this initial nickel layer, with the surface to be coated being roughly horizontal, of particles of a given granule size made of boron carbide, so as to make up a layer whose thickness corresponds roughly to the size of the particles, then a deposit of nickel ensuring the binding of the particles to the first nickel layer and the binding of the particles to each other, a deposit of a new layer of particles, then a deposit of nickel through this new layer of particles, if the quantity of boron carbide is not sufficient to obtain the desired effectiveness of the neutron-absorbent coating, then, optionally, a new deposit of boron carbide particles and a new deposit of nickel; these operations are repeated enough times to obtain a quantity of boron carbide greater than 0.146 g per cm² of the case's lateral surface, while turning the metal jacket a quarter-turn after each boron carbide depositing operation, followed by the affixing of these particles by the nickel.

11. - Method according to Claim 10, wherein the nickel coatings are obtained by electrolysis.

12. - Method according to Claim 10, wherein the nickel coatings are obtained chemically.